Über

# Kondensationsprodukte

## aromatischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

**hohen philosophischen Fakultät**

der

**Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen**

eingereicht

von

**Hans Hahn,**

aus München.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

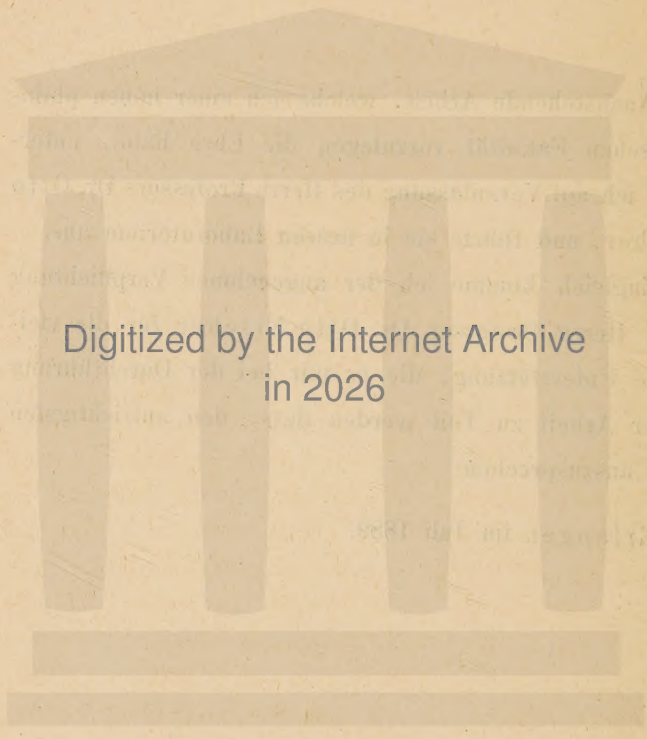
1889.

Nachstehende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Otto Fischer, und führte sie in dessen Laboratorium aus.

Zugleich komme ich der angenehmen Verpflichtung nach, Herrn Professor Dr. Otto Fischer für die vielseitige Unterstützung, die er mir bei der Durchführung meiner Arbeit zu Teil werden liess, den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Erlangen im Juli 1889.

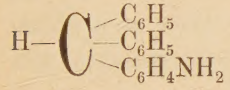
---


Digitized by the Internet Archive
in 2026

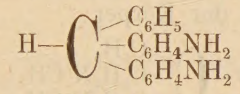
https://archive.org/details/IA41546422_0115

# Einleitung.

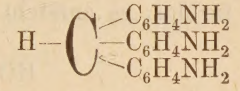
Von den Kohlenwasserstoffen der Triphenylmethangruppe derivieren durch Vertretung der Wasserstoffatome der Benzolreste durch die Amidogruppen farblose Verbindungen, die sogenannten Leukokörper der Triphenylmethanfarbstoffe. Je nachdem ein oder zwei oder drei Wasserstoffatome durch die Amidogruppe ersetzt werden, entstehen: Monamine, Diamine und Triamine z. B.



Monoamido-Triphenylmethan

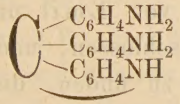


Diamido-Triphenylmethan

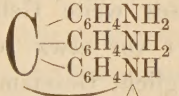


Triamido-(Paraleukanilin).

Die Amidogruppen sind, wie Emil und Otto Fischer nachgewiesen haben, auf die Benzolreste gleichmässig verteilt. Oxydiert man diese Leukokörper, so entstehen aus den Di- und Triaminen prachtvolle Farbstoffe, aus den Monaminen keine oder nur schwach gefärbte Körper. Oxydiert man z. B. Triamidotriphenylmethan, so werden zwei Wasserstoffatome abgespalten und es tritt der Kohlenstoff der Methangruppe mit dem Stickstoff einer Amidogruppe in Bindung. Es entsteht Pararosanilin in Form seiner Salze.

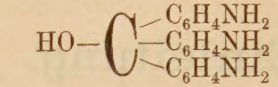


Pararosanilin



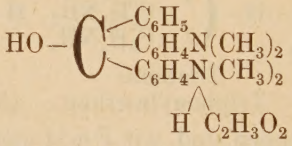
salzsaures Pararosanilin.

Versucht man das Pararosanilin frei zu erhalten, etwa durch Versetzen seiner Salze mit einer wässerigen Lösung der Alkalien, so addiert es Wasser und geht in ungefärbtes Triamidcarbinol

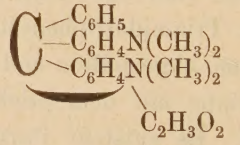


über, indem die Ringschliessung gelöst wird.

Diese Carbinolderivate gehen bei Säurezusatz in die Farbstoffe über, aber dieser Übergang ist ein allmählicher. Häufig kann man zunächst die Bildung der farblosen Salze der Carbinolbasen konstatieren; erst dann tritt innere Anhydridbildung ein, und es entstehen so die Anhydrobasen. z. B. löst man Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol in verdünnter kalter Essigsäure, so bleibt die Lösung farblos, es entsteht der Körper:



indem der Stickstoff fünfwertig wird, und so Essigsäure addiert. Erst beim Erwärmen, oder beim längeren Stehen, färbt sich die Lösung grün, indem unter Austritt von Wasser der Anhydrokörper,



das Bittermandelölgrün entsteht.

Dieses weite Gebiet wurde von Emil und Otto Fischer vor etwa 10 Jahren erschlossen, und es war nun möglich, Gesetzmässigkeiten zu finden, die es gestatteten, einen gegebenen Farbstoff durch Einwirkung von verschiedenen Agentien nach Willkür zu verändern.

Am einfachsten geschieht dieses durch Substitution der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Gruppen. Solche Substitutionen üben die verschiedensten Wirkungen auf die organischen Farbkörper aus. Körper, die für sich keine Farbstoffe sind, liefern durch Eintritt solcher substituierter Atomgruppen die prachtvollsten und ächtesten Farbstoffe; oft üben sie jedoch kaum den geringsten Einfluss aus.

## I. Monoamido-triphenylmethane.

Von den Monaminen ist bisher nur das Orthoamido-triphenylmethan untersucht worden. Die Stammsubstanz, das p. Monoamido-triphenylmethan ist noch unbekannt.

Es scheint, dass die Amidoderivate des Triphenylmethans erst dann brauchbare Farbstoffe bilden, wenn in wenigstens zwei von den vorhandenen Benzolringen je eine Amidogruppe substituierend eingetreten ist.

## II. Diamido-triphenylmethane.

Die Diamine bilden hauptsächlich grüne Farbstoffe, nur das p. Diamido-triphenylmethan, die Stammsubstanz des Bittermandelölgrüns gibt bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, das Benzalviolett. Ersetzt man in demselben die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Alkyle, so entstehen grüne Farbstoffe, z. B. durch $CH_3$ das Bittermandelölgrün.

Das Bittermandelölgrün erfährt durch Substitution von Wasserstoff in der nicht amidierten Phenylgruppe durch: $NO_2$, $NH_2$, OH, $OCH_3$, Br, Cl, Alkyle u. s. w., anderseits auch durch Wechsel der Alkyle in den amidierten Phenylgruppen, und drittens durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch Alkyle im Benzolkern Farbnüanceänderungen. So wurden von Herrn Professor Dr. Otto Fischer und seinen

Mitarbeitern zahlreiche substituierte Bittermandelölgrüne dargestellt und beschrieben.

Es zeigte sich, dass die dem Bittermandelölgrün eigentümliche Farbe eine so ausgeprägte ist, dass die Substitution meistens nur eine Nüancirung, nicht aber eine direkte Farbenänderung hervorzurufen im Stande ist. Eine Ausnahme zeigen die Reaktionen, wobei Rosanilinderivate entstehen. Reduziert man das Chlorid der Paranitrobittermandelölgrünbase, so entsteht ein violetter Farbstoff; jedoch dieser Farbstoff ist ein alkyliertes Pararosanilin, das Tetramethylpararosanilin. Das gleiche zeigt sich, wenn in der nicht amidierten Phenylgruppe ein Wasserstoffatom in der Parastellung zum Methankohlenstoff durch Hydroxyl substituiert wird, indem eine violette Base entsteht, welche jedoch grüne Salze gibt.

Durch Substitution kann das Bittermandelölgrün auf folgende Weise verändert werden, da jedoch die Pararosaniline in so naher genetischer Beziehung zum Bittermandelölgrün stehen, so mussten diese Triamine teilweise auch hier schon in die Betrachtung gezogen werden.

### 1. Substitution von Wasserstoff in der nicht amidierten Phenylgruppe.

Wird ein Wasserstoffatom in der vom Aldehyd stammenden Phenylgruppe durch die Gruppen: $NO_2$, $NH_2$, Cl, OH und Alkyle ersetzt, so wird die Nüance des Farbstoffes weit mehr von der Stellung der eintretenden Gruppen oder Atome zum Methankohlenstoff beeinflusst, als von der chemischen Natur des Substituenten.

**a) Durch Eintritt von Hydroxyl:**

in die Orthostellung erhält das Bittermandelölgrün eine schwach gelblichere Nüance[1]),

1) Ber. XIV, 2522; Ann. 206, 140.

in die Parastellung entsteht ein violetter Farbstoff, ein Päonin[1]).

**b) Durch Eintritt von Hydroxyl mit Methoxyl**

in die Parastellung entstehen violette Farbstoffe[2]).

**c) Eintritt von Halogenatomen.**

Trichlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin kondensiert, gibt einen Farbstoff von stark blauer Nüance.[3]) Die Substitution von einem Chloratom in Ortho- und Metastellung wurde noch nicht ausgeführt, dagegen in der Parastellung. Parachlorbenzaldehyd und Dimethylanilin condensiert gibt eine Base, deren Salze oxydiert einen Farbstoff von blauerer Nüance als Bittermandelölgrün[4]) gibt. Der erhaltene Farbstoff ist jedoch weniger blau, als der des dreifachchlorsubstituierten Produktes.

**d) Eintritt von Nitrogruppen**

in die Orthostellung: es entsteht ein grüner Farbstoff mit intensiv bläulicher Nüance[5]),

in die Metastellung: entsteht ein Farbstoff, der dem Bittermandelölgrün sehr ähnlich ist,[6])

in die Parastellung: entsteht ein Grün von stark gelber Nüance[7]).

**e) Eintritt von Amidogruppen.**

Es entstehen so Triamine. Amidomalachitgrüne werden hierbei nur dann gebildet, wenn die $NH_2$-Gruppe in die Ortho- oder Metastellung eintritt. Tritt die Amidogruppe in die Parastellung, so entstehen alkylierte Pararosaniline. Eintritt:

in die Orthostellung: der Farbstoff zeigt eine blaugrüne Nüance, analog der Nitroverbindung[8]),

---

1) Ber. XIV, 2523; Ann. 206, 140. 2) Ber. XVII, 1895. 3) Deutsch. Patent Nr. 25827. 4) Ber. XIX, 742. 5) Ber. XV, 682, Ber. XVII, 1889. 6) Ber. XII, 802. 7) Ber. XIV, 2526 und Ber. XII, 800. 8) Ber. XV, 682 u. Ber. XVII, 1891.

in die Metastellung: der Farbstoff ist dem Bittermandelölgrün ähnlich[1]),
in die Parastellung: es entsteht ein tetraalkyliertes Pararosanilin, ein violetter Farbstoff[2]).

#### f) Eintritt von Isopropyl.

Das Kondensationsprodukt von Cuminol und Dimethylanilin ist dem Bittermandelölgrün sehr ähnlich[3]).

### 2. Aenderung der Alkyle in den amidierten Phenylgruppen.

#### a) Substitution von Äthylgruppen.

Führt man zwei Äthylgruppen in je eine Amidogruppe des Bittermandelölgrüns ein, so wird die Farbennüance zu gelb hingezogen. Es entsteht so das Brillantgrün. Durch Einführung der Nitrogruppe in die nicht amidierte Phenylgruppe des Brillantgrüns wird dasselbe blauer nüanciert und gleicht die Nüance dem Bittermandelölgrün, nur die Metaverbindung ist etwas gelber als letzteres und gleicht dem Brillantgrün[4]). Dieses Verhalten zeigen auch die Farbstoffe von Tetramethyl- und Tetraäthyl-Diamidoisopropyltriphenylmethan, die fast die gleiche Farbennüance haben und ebenso die Kondensationsprodukte des chlorirten Benzaldehydes mit Dimethyl und Diäthylanilin. Parachlorbenzaldehyd gibt mit Diäthylanilin kondensiert ein Diamin, dessen Salze oxydiert einen Farbstoff geben, der etwas blauer als Bittermandelölgrün nüanciert ist, aber letzteres und Brillantgrün zeigen unter sich grössere Farbenunterschiede als die Chlorsubstitutionsprodukte von Bittermandelölgrün und Brillantgrün.

---

1) Ber. XII, 802. 2) Ber. XIV, 2527. 3) Ber. XII, 1688.
4) Ber. XVII, 1891 u. Ber. XIX, 746.

Aus diesen Beispielen ergibt sich das Gesetz: „dass der Einfluss zweier Substituenten auf den Farbencharakter eines Farbstoffes nicht immer in dem Masse sich geltend macht, als es der Summe ihrer Einzelwirkungen entspricht".

Führt man eine Äthylgruppe in je eine Amidogruppe der Stammsubstanz des Bittermandelölgrüns, dem p-Diamidotriphenylcarbinol-chlorhydrat ein, so entsteht ein Farbstoff, dessen Nüance zwischen dem Bittermandelölgrün und dem Brillantgrün steht.

b) **Substitution von Phenylgruppen.**

Tritt je eine Phenylgruppe in je eine Amidogruppe, etwa durch Kondensation von Benzaldehyd mit Diphenylamin, so wird die Nüance stark nach Blau hingezogen[1]).

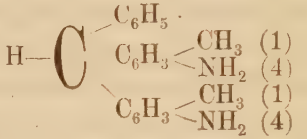
### 3. Substitution eines Wasserstoffatoms oder mehrerer im Benzolkern durch Alkyle u. Methoxyle.

Dimethylaniline, welche im Kern methyliert sind, bilden bei der Kondensation mit Benzaldehyd keine Farbstoffe[2]). So gibt Benzaldehyd mit Ortho- und Metadimethyltolnidin zwar Kondensationsprodukte, die dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan völlig analog gebildet sind, aber diese Leukoverbindungen geben bei der Oxydation keinen Farbstoff. Dimethylparatoluidin reagiert mit Benzaldehyd nicht.

Es scheint überhaupt, dass kein Parasubstitutionsprodukt des Dimethylanilins im Stande ist, mit Aldehyden Kondensationsprodukte zu bilden, ein Beweis, dass die Amidogruppen des Alkoholanilides zum Methankohlenstoff stets in der Parastellung eintreten[3]). Herr Ullmann erhielt zwar[4]) durch Kondensation von Paratoluidin, Benz-

1) Chem. Soc.-Journ. B. 41, 189 und Jahr. Ber. 1882, 424 und Chem. Ber. XIX, 745. 2) Ber. XIII, 807. 3) Ann. 206, 158. 4) Journ. 36, 255 u. Ber. XVIII, 2094.

aldehyd und konzentrierter Salzsäure ein Kondensationsprodukt, das nach seiner Ansicht Diamido-di-p-tolylphenylmethan



ist, er hat jedoch dasselbe nicht in Triphenylmethan übergeführt, und deshalb ist es noch eine Frage, ob obiges Reaktionsprodukt überhaupt ein Triphenylmethanderivat ist.

Dagegen geben die in der Amidogruppe nicht alkylierten Tolnidine mit Aldehyden Kondensationsprodukte, deren Salze bei der Oxydation Farbstoffe bilden, die jedoch eine blauere Nüance, als die nicht alkylierten Verbindungen besitzen.

Kondensiert man Orthotoluidin mit Paranitrobenzaldehyd[1]), so erhält man das Paranitrodiamidoditolylphenylmethan, durch Reduktion desselben wurde ein Triamidoditolylphenylmethan, das Diortholeukanilin erhalten, dessen Farbstoff eine blauere Nüance als die des Pararosanilins zeigt.

Das Kondensationsprodukt von Monoäthyl-orthotoluidin und Paranitrobenzaldehyd gibt ein bläulicheres Grün als Bittermandelölgrün. Durch Reduktion der Nitrogruppe erhält man ein alkyliertes Pararosanilin von violetter Nüance. (Siehe Seite 38.)

Leukobasen der Triphenylmethanderivate, welche zwei Alkyle in der Metastellung zu einander im Benzolkern enthalten, scheinen, abgesehen von den Anisidinverbindungen, gar nicht zur Farbstoffbildung befähigt zu sein.

So scheinen die primären Amine der m-Reihe wenig befähigt zu sein, mit aromatischen Aldehyden krystallinische

1) Ber. XV, 679.

Triphenylmethanderivate zu liefern[1]). So die Hydrochlorate des m-Toluidins, m-Chlor und Bromanilins mit Benzaldehyd.

Tertiäre Amine der m-Reihe kondensieren sich jedoch leichter. So Dimethyl-m-toluidin und Benzaldehyd[2]) zu m-Ditolylphenylmethan, das jedoch keinen Farbstoff gibt; ebenso: Dimethyl-m-toluidin mit Paranitrobenzaldehyd zu Tetramethylditolylnitrophenylmethan. Reduziert man dieses mit Zinnchlorür, so erhält man eine Leukobase, die in Alkohol gelöst auf Zusatz von Essigsäure und Chloranil eine weinrote Färbung zeigt. Diese Farbe ist jedoch sehr unbeständig, indem sie bald in ein trübes Braun übergeht[3]). Ebenso gibt das Kondensationsprodukt von Dimethyl-m-chloranilin und p-Nitrobenzaldehyd keinen Farbstoff[4]).

Der Eintritt von zwei Methoxylen, obgleich auch in der m-Stellung, befähigt jedoch das p-Amidotriphenylmethan, einen Farbstoff zu bilden.

Paranitrobenzaldehyd gibt mit m-Anisidin kondensiert eine Nitroleukobase, die durch Reduktion der Nitrogruppe und nachfolgende Oxydation der Leukobase einen intensiv blauvioletten Farbstoff liefert[5]).

Dasselbe zeigt sich auch, wenn die Methoxyle in die Orthostellung eintreten. Paranitrobenzaldehyd gibt mit o-Anisidin kondensiert eine Nitroleukobase, die in Alkohol gelöst, bei Gegenwart von Essigsäure mit Chloranilin behandelt, einen gelbgrünen Farbstoff bildet, der jedoch von keiner besonderen Schönheit ist. Bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub geht die grüne Lösung in ein prachtvolles Rotviolett über, indem ein Pararosanilin entsteht[6]).

1) Ber. XX, 1562. 2) Ber. XIII, 807. 3) Ber. XX, 1563.
4) Ber. XX, 1564. 5) Ber. XX, 1565. 6) Ber. XV, 680.

## III. Triamido-triphenylmethane.

Man kennt drei isomere Triamidotriphenylmethane, nämlich:

1. das Paraleukanilin,
2. das Pseudoleukanilin,
3. das Ortholeukanilin.

Im Paraleukanilin nehmen alle drei Amidogruppen die Parastellung zum bindenden Methankohlenstoff ein. Im Pseudoleukanilin nimmt eine Amidogruppe in einem Benzolkern die Metastellung, und im Ortholeukanilin zum bindenden Methankohlenstoff die Orthostellung ein. Das Pseudoleukanilin bildet durch Oxydation einen violetten Farbstoff, das Ortholeukanilin einen braunen; deren alkylierten und substituierten Derivate wurden noch nicht näher untersucht, wie die des Pararosanilins. Durch Oxydation des letzteren entsteht ein roter Farbstoff, und durch Eintritt von Alkyle substituierte Pararosaniline.

Diese letzteren bilden hauptsächlich rote, violette und blaue Farbstoffe. Nur unter gewissen Bedingungen, wenn der Einfluss der dritten Amidogruppe paralysiert ist, bilden sie grüne Farbstoffe, z. B.:

Behandelt man das blau-violette Hexamethylpararosanilin mit Jodmethyl, so lagert sich $CH_3J$ an einem Stickstoffatom einer Amidogruppe an, und es entsteht ein grüner Farbstoff, das Jodgrün. Erhitzt man jedoch dasselbe, so entweicht wieder das $CH_3J$ und das ursprüngliche Hexamethylpararosanilin bleibt zurück.

Ebenso werden durch Eintritt von Acetyl in eine inaktive Amidogruppe die alkylierten Pararosaniline sofort in Bittermandelölgrüne zurückverwandelt, indem durch Angriff der Amidogruppe der Rosanilincharakter völlig aufgehoben wird.

Die nitrosubstituierten Bittermandelölgrüne werden durch Reduktion in Triamine übergeführt und sie bilden daher den Übergang von den Diamido- zu den Triamidotriphenylmethanderivaten. Hier übt jedoch die relative Stellung der Amidogruppe zum bindenden Methankohlenstoff einen wesentlichen Einfluss aus. Steht die zu reduzierende Nitrogruppe in der Parastellung, so entstehen substituierte Pararosaniline; wenn in der Ortho- oder Metastellung, grüne Farbstoffe, sogenannte Amidobittermandelölgrüne.

Behandelt man m-Nitrodi-p-amidotriphenylmethan mit Zinkstaub und Salzsäure, so erhält man Pseudoleukanilin, und durch dessen Oxydation einen violetten Farbstoff[1]). Das m-Amidotetramethyldi-p-amidotriphenylmethan kann man daherals alkyliertes Pseudoleukanilin auffassen und zwar als Tetramethyl-Pseudoleukanilin.

Es ergibt sich daraus das wichtige Gesetz: „dass der Einfluss substituierender Gruppen hauptsächlich von der relativen Stellung zum bindenden Methankohlenstoff abhängt". —

Die Stammsubstanz aller Pararosaniline bildet das Paraleukanilin, dessen Salze oxydirt einen roten Farbstoff geben.

1) Substituiert man im Pararosanilin den Wasserstoff der Amidogruppe durch Methyl, so gehen Farbstoffe hervor, deren Nüance um so mehr blau ist, je mehr Wasserstoffatome durch Methyl vertreten werden. Man erhält so: violettrote, rotviolette, violette und schliesslich blaue Farbstoffe.

Pararosanilin ist rot, Monomethylpararosanilin hat einen bläulichen Stich, Tetramethylpararosanilin ist violett, Penta- und Hexamethylpararosanilin ist blauviolett.

1) Ber. XIII, 672.

Ähnlich wie im Bittermandelölgrün bewirkt auch die Änderung der Alkyle in den Amidogruppen der Pararosaniline bedeutende Farbenveränderungen. Durch Eintritt von Aethylgruppen in die Amidogruppen wird die Farbennüance zu blau hingezogen. So gibt p-Diamidobenzhydrol mit Monomethylanilin kondensiert und oxydiert einen roten Farbstoff mit blauer Nüance, die analoge Aethylverbindung ist blauer.

2) Durch Eintritt von Phenylgruppen entstehen ebenso violette und blaue Farbstoffe. Erhitzt man z. B. Pararosanilin mit Anilin und Benzoësäure, so erhält man ein Phenylpararosanilin, das Anilinblau.

3) Auch durch Ersatz von Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Alkyle oder Methoxyle wird die Farbnüance zu blau hingezogen [1]).

Diese Substitutionen im Molekül des Bittermandelölgrüns und des Pararosanilins können leicht ausgeführt werden, wenn zur Kondensation statt des gewöhnlichen Benzaldehydes substituierte Aldehyde z. B. m-Nitrobenzaldehyd oder statt des Dimethylanilins andere Alkoholanilide oder Amine verwendet werden. Diese letzteren reagieren mit vielen Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindungen unter hydrolytischer Kondensation, und zwar unter verschiedenen Bedingungen in mannigfacher Art, je nachdem primäre, sekundäre oder tertiäre Amidoverbindungen in Kondensation treten.

Die Wasserstoffatome der freien Amid- und Imidgruppen der primären und sekundären Amine haben eine grössere Neigung mit dem Aldehydsauerstoff in Reaktion zu treten, als die des Benzolkerns [2]). Ebenso reagieren

1) Ber. XV, 679 und Ber. XX, 1565. 2) Laurent und Gerhardt, Jahresberichte 1850 und Calm, Ber. XVII, 2938.

auch Säureanhydride und Säurechloride. Erschwert man aber durch Anlagerung von starken Mineralsäuren die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Amido- oder Imidgruppe, so tritt unter dem Einfluss von wasserentziehenden Mitteln, z. B. von trockenem Chlorzink, conc. Salzsäure etc. die Aldehydgruppe mit dem Benzolkern in Wechselwirkung.

Diese Kondensationen aromatischer Basen vollziehen sich nach folgenden Gesetzmässigkeiten:

1) Bei der Einwirkung von Alkoholen oder aromatischen Säuren auf aromatische Basen findet eine Verkettung in der Art statt, dass je ein Molekül des Alkohols oder der Säure mit einem Molekül der Base zusammentritt.

So gibt Benzylalkohol mit Dimethylanilin und Chlorzink auf 150° erhitzt Dimethylamidodiphenylmethan [1]).

$$C_6H_5CH_2OH + C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + H_2C{<}^{C_6H_5}_{C_6H_4N(CH_3)_2}.$$

Dimethylamidobenzhydrol wird durch Erwärmen mit Dimethylanilin und Chlorzink glatt in Leukomalachitgrün übergeführt [2]). Ebenso vereinigt sich Diamidobenzhydrol mit Monomethylanilin zu einem Monomethylparaleukanilin. Der Wasserstoff der Imidgruppe muss hier vor dem Einfluss des Sauerstoffs des Diamidobenzhydrols geschützt werden. Dieses geschieht, indem man als wasserentziehendes Mittel concentrierte Salzsäure anwendet.

Benzoësäure gibt beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $P_2O_5$ auf 180°—200° Benzoyldimethylanilin [3]):

$$C_6H_5COOH + C_6H_5N(CH_3)_2 =$$
$$H_2O + C_6H_5 \,.\, CO \,.\, C_6H_4N(CH_3)_2.$$

1) Ann. 206, 113. 2) Ber. XXI, 3292. 3) Ann. 206, 90.

2) Tertiäre, sekundäre und primäre aromatische Basen, wenn bei letzteren deren Amid- und Imidgruppe durch starke Mineralsäuren geschützt sind, wirken auf Aldehyde, bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (trockenes Chlorzink, entwässerte Oxalsäure oder Kaliumbisulfat oder conc. Salzsäure in nicht zu grossem Überschusse), in der Weise ein, dass zwei Moleküle Base mit einem Molekül Aldehyd zusammentreten unter Abspaltung von einem Molekül Wasser.

Bei Anwendung von concentrierter Salzsäure muss jedoch ein zu grosser Überschuss an Säure vermieden werden, denn behandelt man das Gemenge von Aldehyd und des Alkoholanilides in der Wärme mit einem beträchtlichen Überschuss von Mineralsäuren, etwa mit der zwanzigfachen Menge concentrierter Salzsäure 50 Stunden lang, so vereinigen sich dieselben zu gleichen Molekülen und bilden Benzhydrole [1]), z. B.

$$C_6H_5CHO + C_6H_5N(CH_3)_2 = \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Dimethylamidobenzhydrol.

Beim Erhitzen von Benzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink erhält man das Leukobittermandelölgrün [2]).

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = HC\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2. \end{matrix} + H_2O$$

Die Oxyaldehyde verbinden sich mit Dimethylanilin zu Leukoverbindungen. Diese enthalten die Hydroxylgruppe intakt und lösen sich daher in ätzenden Alkalien sowie in Säuren.

3) Säureanhydride, sowie Benzoësäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid verhalten sich bei der Kondensation mit aromatischen Basen, ähnlich wie die Aldehyde. Erhitzt man z. B. Benzoësäureanhydrid mit Dimethylanilin,

1) Ber. XXI, 3292. 2) Ber. X, 1624.

so entsteht neben Benzoësäure, Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>O + 2C_6H_5N(CH_3)_2 =$$

$$C_6H_5C\!\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + C_6H_5COOH.$$

Erhitzt man Phtalsäureanhydrid mit einer aromatischen Base und mit Chlorzink, so können Kondensationsprodukte entstehen, welche unter Umständen Derivate eines Diphenyltolylmethans oder eines Anthracens sind. Sobald nämlich eines der beiden nur an einem Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatome durch zwei einwertige Gruppen vertreten sind, entsteht ein Derivat eines Diphenyltolylmethans. Anderseits wird ein Anthracenderivat erzeugt, wenn das an zwei Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoffatom ersetzt wird. Beim Erhitzen von Diaethylanilin mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink (siehe Seite 23) entsteht Diaethylanilinphtaleïn:

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O + 2C_6H_5N(C_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \\ CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O$$

nebenbei scheint jedoch, dass auch Diaethylanthrachinon in sehr kleiner Menge entsteht (siehe Seite 23).

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>O + C_6H_5\ (C_2H_5)_2 =$$

$$C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N(C_2H_5)_2 + H_2O.$$

4. Bei Säurechloriden kann der Prozess der Kondensation ein zweifacher sein, indem entweder die Verkettung unter Salzsäureaustritt stattfindet, wobei ketonartige Körper entstehen, oder auch unter Abspaltung von Wasser in analoger Weise, wie bei den Aldehyden. Zum Beispiel:

Lässt man Benzoylchlorid auf Dimethylanilin im zugeschmolzenen Rohr bei 150°—180° einwirken, so erhält man Dibenzoyldimethylanilin [1]).

$$C_6H_5N(CH_3)_2 + 2C_6H_5COCl =$$
$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>C_6H_3N(CH_3)_2 + 2HCl.$$

Erhizt man jedoch Benzoylchlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink, so entsteht Bittermandelölgrün.

5. Aromatische Basen kondensieren sich ferner auch noch mit substituierten Benzophenonen unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel zu Triphenylmethanderivaten, z. B. Tetramethyldiamidobenzophenon mit Dimethylanilin zu Hexamethylpararosanilin:

$$\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot HCl =$$

$$C\!\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ | \\ Cl \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O$$

6. Aromatische Basen kondensieren sich auch mit aromatischen Chloriden, welche das Chlor in der Seitenkette enthalten, zu Triphenylmethanverbindungen. Die Verkettung findet unter Säureaustritt statt, dabei tritt im Allgemeinen für je ein Halogenatom ein Rest der Base ein, im höchsten Falle treten jedoch nur 3 Phenylreste an ein Kohlenstoffatom, da, wie es scheint, ein einziges Atom Kohlenstoff nicht mehr als 3 Benzolreste festzuhalten vermag. So gibt Benzotrichlorid beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Chlorzink Bittermandelölgrün.

1) Ber. IX, 1901.

# Experimenteller Teil.

## A. Condensationsprodukte tertiärer Basen.

### I.

### Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Diaethylanilin.

Das Condensationsprodukt von Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin hat Herr Prof. Dr. Otto Fischer schon vor längerer Zeit dargestellt und beschrieben [1]).

1 Molekül Phtalsäureanhydrid und 2 Moleküle Diaethylanilin werden nach und nach mit trockenem Chlorzink versetzt. Am zweckmässigsten nimmt man soviel Chlorzink als das angewandte Phtalsäureanhydrid beträgt. Man erwärmt nun im Oelbade unter sorgfältigem Umrühren einige Stunden auf 150°. Das Reaktionsprodukt wird dickbreiig, anfangs blau, später violett und schliesslich erhält man eine rote Schmelze, die beim Erkalten zu einem spröden, harten Klumpen erstarrt.

Man löst nun in verdünnter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit überschüssiger concentrierter Natronlauge. Das vorhandene Chlorzink und die unangegriffene Phtalsäure gehen in Lösung, das Diaethylanilin und das gebildete Diaethylphtaleïn scheiden sich als dunkles Oel und als dunkle harzige Masse ab. Hierauf leitet man einen kräftigen, sehr stark erhitzten Dampfstrom ein, bis der Geruch nach Diaethylanilin verschwunden ist.

1) Ber. IX, 1753, Ber. XII, 1691, Ann. 206, 92.

Das Diaethylphtaleïn erstarrt zu einem langfaserigen, schwarzen Harzklumpen. Diesen löst man in verdünnter Schwefelsäure auf und kocht mit guter Tierkohle längere Zeit. Die Lösung wird dadurch nicht vollständig entfärbt; man filtriert heiss, verdünnt mit viel Wasser, kühlt mit einigen reinen Eisstücken und fällt die Base mit verdünntem Ammoniak.

Das Diaethylphtaleïn fällt als langfaseriger, schwarzer Harzklumpen aus. Man löst es wiederholt in verdünnter Schwefelsäure und fällt mit verdünntem Ammoniak unter Kühlung, und wiederholt dieses Verfahren einige Male. Man erhält so das Phtaleïn in Form eines weissen, voluminösen Niederschlages. Man filtriert und krystallisiert die getrocknete Substanz einige Male aus Alkohol um.

Das Phtaleïn krystallisiert in flächenreichen Krystallen, die wie Rhomboëder aussehen und bei 132° schmelzen.

Analyse.

Die Substanz wurde bei 100° getrocknet. Die Verbrennung des Phtaleïns und der weiteren von mir dargestellten Körper wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt, und zwar anfangs im geschlossenen Rohr, später im steten Sauerstoffstrom und starkem Glühen der Röhre. In den meisten Fällen bleibt hierbei eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurück, weshalb bei zahlreichen, hier nicht angeführten Analysen zu wenig Kohlenstoff gefunden wurde.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:
0,2721 gr Substanz gaben 0,7026 gr $CO_2$ u. 0,1902 gr $H_2O$
0,1950 gr Substanz lieferten ferner 11,6 ccm N bei 18° und 730 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{28}H_{32}O_2N_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 78,50 % | 78,57 % |
| H | 7,71 % | 7,75 % |
| N | 6,60 % | 6,54 %. |

Das Diaethylphtaleïn bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + 2C_6H_5N(C_2H_5)_2 =$$

$$H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}C<\begin{matrix}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\end{matrix}\\CO\end{matrix}>O$$

Die Ausbeute an Phtaleïn ist gering, wahrscheinlich weil wegen der dicken Beschaffenheit der Schmelze die Einwirkung gehemmt wird. Das nicht verbrauchte Diaethylanilin kann jedoch leicht wiedergewonnen werden.

Als Condensationsmittel sind entwässertes Kaliumbisulfat, entwässerte Oxalsäure und concentrierte Salzsäure nicht verwendbar, da sie hierbei nicht wasserentziehend wirken.

Behandelt man die als Reaktionsprodukt von Diaethyl- und Phtalsäureanhydrid erhaltene Schmelze, nachdem alles Diaethylanilin abgetrieben worden und sie gepulvert wurde, mit Aether bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge, so löst sich alles Phtaleïn in Aether auf, während die darunterstehende alkalische Flüssigkeit rot gefärbt erscheint. Schüttelt man die letztere mit Chloroform, so geht der rote Körper in das Chloroform. Er entsteht jedoch nur in sehr geringer Menge, weshalb er nicht näher untersucht werden konnte. Wahrscheinlich ist er Diaethylamidoanthrachinon. Dasselbe bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O + C_6H_5N(C_2H_5)_2 =$$

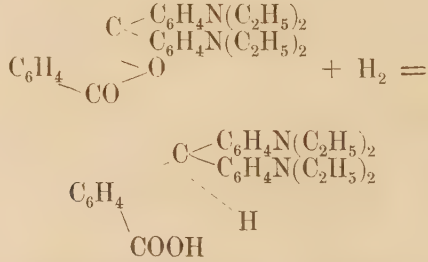
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_3N(C_2H_5)_2.$$

### Eigenschaften des Diaethylphtaleïns.

Das Diaethylphtaleïn ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, absolutem Aether, leichter in gewöhn-

lichem Aether, Benzol, Toluol, etwas schwerer in Alkohol. Er krystallisiert in flächenreichen Krystallen, die wie Rhomboëder aussehen. Bei 132° schmilzt es und destilliert wenigstens in kleineren Mengen. Es ist eine zweisäurige Base, jedoch die Salze mit zwei Aequivalenten Säure sind nicht beständig. Das zweifachsalzsaure Salz verliert z. B. schon bei längerem Liegen, rascher beim Erwärmen auf 100° ein Molekül Chlorwasserstoff. In concentrierter Salzsäure ist es schwer löslich.

Das Diaethylphtaleïn lässt sich nur schwer zu dem Phtalin reducieren. Wird die salzsauere Lösung desselben längere Zeit mit Zinkstaub gekocht, so werden sehr geringe Mengen von Phtaleïn zu Phtalin reduziert, indem es zwei Atome Wasserstoff aufnimmt. Es wurde vom überflüssigem Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Natronlauge versetzt. Es schied sich das unzersetzte Phtaleïn ab, während das Zink und das Phtalin in Lösung ging. Das gefällte Phtaleïn wurde abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und hierauf essigsaures Natrium zugegeben. Es entstand eine weisse Trübung von Phtalin, das beim Schütteln sich zu Klümpchen zusammenzog. Es entsteht wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:



Obige Klümpchen wurden abfiltriert und mit Aetzbaryt erhitzt, analog der von Herrn Prof. Dr. Otto Fischer ausgeführten Umwandlung des Dimethylphtalins in Leuko-

bittermandelölgrün. Es entsteht hier das Leukobrillantgrün durch Abspaltung von Kohlensäure.

$$H-C\begin{cases}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4COOH\end{cases} = CO_2 + HC\begin{cases}C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_4N(C_2H_5)_2\\C_6H_5.\end{cases}$$

Wird die alkoholische Lösung dieser Base, bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit einer alkoholischen Chloranillösung erhitzt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff, nämlich das Brillantgrün.

Es wurde versucht, das Phtaleïn durch Zinn und Salzsäure, Natrium, alkoholisches Schwefelammon ohne und unter Druck zu reduzieren, jedoch die Versuche blieben ohne Erfolg. Wegen Mangel an Substanz war es mir unmöglich, weitere Versuche anzustellen und das Diaethylphtalin näher zu untersuchen. Aber das vorliegende experimentelle Material, die Ähnlichkeit des Dimethylphtaleïns mit der Diaethylverbindung gestatten obige Ansichten über die Constitution des Diaethylphtalins und dessen Umwandlung in Tetraaethyldiamidotriphenylmethan und Brillantgrün zu äussern.

### Salze des Diaethylphtaleïns.

#### 1. Zweifachsalzsaures Salz.

Man löst trockenes Diaethylphtaleïn in, mit Natrium getrocknetem, absolutem Aether, und leitet einen Strom trockener Salzsäure ein. Das Salz scheidet sich als stark hygroskopischer, farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, den man rasch abfiltriert und im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure trocknet.

Analyse:

0,2239 gr Substanz gaben 0,1262 gr AgCl.

| Berechnet für $C_{28}H_{32}O_2N_2 \cdot 2HCl$ | Gefunden |
|---|---|
| Cl 14,2 % | 13,8 %. |

Das zweifachsalzsaure Salz verliert beim Liegen an der Luft, schneller beim Erwärmen auf 100° ein Molekül Chlorwasserstoffsäure und geht in das einfachsalzsaure Salz über.

### 2. Das einfach salzsaure Salz

ist ein farbloses krystallinisches Pulver, das sich in Wasser schwer löst.

Analyse.

0,2290 gr Substanz gaben 0,0681 gr AgCl.

| Berechnet für $C_{28}H_{32}O_2N_2 . HCl$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl | 7,66% | 7,39%. |

### 3. Pikrat.

Trägt man die heisse Lösung des Phtaleïns in Alkohol, in eine solche von Pikrinsäure, so scheidet sich beim Erkalten das pikrinsaure Salz in gelben Nadeln ab.

### 4. Platinsalz $C_{28}H_{32}O_2N_2 . 2HCl + PtCl_4 + H_2O$.

Löst man die Base in Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer salzsäurehaltigen Platinchloridlösung, so fällt ein gelbroter Niederschlag nieder, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Derselbe ist in absolutem Alkohol schwer löslich.

Man löst diesen in stark verdünntem, heissem Alkohol, woraus sich nach dem Erkalten schöne glänzende Prismen abscheiden.

Die lufttrockene Substanz wurde bei 110° getrocknet.

Analyse:

0,8920 gr Substanz verloren nach dreistündigem Trocknen bei 110° = 0,0173 gr Wasser = 1,94%, während sich auf ein Molekül Wasser 2,13% berechnen. Ferner gaben sie 0,2032 gr Platin.

| Berechnet auf $C_{28}H_{32}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt | 23,02% | 22,78% |
| $H_2O$ | 2,13% | 1,94%. |

## II.

### Cuminol und Diaethylanilin.

Schon vor längerer Zeit hat Herr Prof. Dr. Otto Fischer[1]) das Condensationsprodukt des Cuminols mit Dimethylanilin untersucht und näher beschrieben, und zwar als einen dem Bittermandelölgrün ähnlich färbenden Körper. Durch Substitution von einem Atom Wasserstoff in der nicht amidierten Phenylgruppe des Bittermandelölgrüns durch die Isopropylgruppe wird die Farbennuance durchaus nicht geändert. Es war nun von Interesse, ob durch Einführung von Aethylgruppen das Reaktionsprodukt eine gelbere Nuance annimmt, analog dem Brillantgrün. Es zeigt sich nun, dass durch Einführung von Aethylgruppen in das Tetramethyldiamidoisopropyltriphenylcarbinol keine merkliche Aenderung der Farbennuance entsteht.

Cuminaldehyd und Diaethylanilin werden im molekularen Verhältnis mit entwässerter Oxalsäure im Oelbade auf 130° einige Stunden erhitzt, unter beständigen Umrühren. Bei 15 gr Cuminol wurden etwa 35 gr Diaethylanilin und 30 gr entwässerter Oxalsäure nach und nach eingetragen. Als Condensationsmittel eignet sich am besten entwässerte Oxalsäure. Mit trockenem Chlorzink oder entwässertem Kaliumbisulfat erhält man geringere Ausbeuten, da beträchtliche Mengen der Rohmaterialien unangegriffen bleiben. Die Condensation mit Oxalsäure geht leicht und glatt von statten.

1) Ber. XII, 1688 und Ziegler Ber. XIII 786.

Die Masse wird, nach längerem Erhitzen dickbreiig und erstarrt beim Erkalten zu einem spröden Klumpen. Man erweicht dann durch Wasserdampf, macht mit concentrierter Natronlauge schwach alkalisch, spült die Masse mit Wasser in einen geräumigen Kolben und leitet einen kräftigen, stark erhitzten Dampfstrom ein, bis alles nicht verbrauchte Diaethylanilin und Cuminol abgetrieben ist.

Die Leukobase scheidet sich in braunen, leicht zerreiblichen Klumpen ab, und lässt sich leicht von der Flüssigkeit trennen. Das so erhaltene Rohprodukt ist schon sehr rein. Die Ausbeute entspricht meistens nahezu der Theorie.

Die Leukobase wird dann in verdünnter Säure gelöst, die Lösung stark mit Wasser verdünnt und hierauf mit verdünntem Ammoniak gefällt, sie scheidet sich dabei in weissen Flocken aus. Zur völligen Reinigung wurde das Reactionsprodukt hierauf in verdünntem, heissem Alkohol gelöst. Ist die Lösung nicht zu concentriert, so scheidet sich die Leukobase beim Erkalten in feinen, farblosen Blättchen ab. Aus concentrierter Lösung fällt dieselbe häufig als amorphe Masse aus. Die krystallisierte Base schmilzt bei 90°. Zur Analyse wurden die Krystalle gepulvert, im Vakuum und hierauf in Filtrierpapier eingewickelt bei 80° getrocknet.

Analyse:

Die Elementaranalyse, welche mit chromsaurem Blei ausgeführt wurde, ergab:

0,1335 gr Substanz gaben 0,3453 gr Kohlensäure und 0,1147 gr Wasser und 0,2989 gr Substanz gaben ferner 17,5 ccm N, bei 12° und 745 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{30}H_{40}N_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 84,1 % | 83,7 % |
| H | 9,4 % | 9,5 % |
| N | 6,5 % | 6,8 % |

Das Tetraaethyldiamidoisopropyltriphenylmethan bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_4(C_3H_7)CHO + 2C_6H_5N(C_2H_5)_2 = H\text{C}\begin{matrix}C_6H_4(C_3H_7)\\ C_6H_4N(C_2H_5)_2\\ C_6H_4N(C_2H_5)_2.\end{matrix}$$

**Eigenschaften.**

Diese Leukobase zeigt in seinem ganzen chemischen Verhalten die grösste Uebereinstimmung mit der Leukobase des Bittermandelölgrüns. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn. Sie bildet aus Alkohol krystallisiert kleine Blättchen, die bei 90° schmelzen. Die trockene Substanz ist an der Luft sehr beständig. Mit Säuren bildet es farblose Salze, die sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind.

**Oxydation der Leukobase.**

Herr Professor Dr. Otto Fischer hat die methylirte Base als einen in seinen Eigenschaften dem Leukobittermandelölgrün ganz ähnlichen Körper beschrieben[1]). Die aethylirte Base gibt fast die gleiche Farbennuance, während doch Bittermandelölgrün und Brillantgrün in hervorragender Weise verschiedene Nuancen zeigen. Dieses Verhalten erinnert sehr an die Condensationsprodukte des chlorierten Benzaldehydes mit Dimethyl- und Diaethylanilin. Das Parachlortetramethyldiamidotriphenylmethan gibt einen Farbstoff von blauerer Nuance als das Bittermandelölgrün. Das Parachlortetraaethyldiamidotriphenylcarbinol, welches dem Brillantgrün entspricht, ist ebenfalls blauer nuancirt als das Bittermandelölgrün. Diese letzteren Diamine zeigen aber unter sich grössere Farbenunterschiede, als die Chlorsubstitutionsprodukte. Dasselbe

1) Ber. XII, 1688.

Verhalten zeigen die Ortho- u. Para-Nitro-Bittermandelöl- und Brillantgrüne.

Die Oxydation der Leukobase wurde mit Chloranil ausgeführt. Die alkoholische Lösung der Base wurde bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit einer alkoholischen Chloranillösung erwärmt, es entsteht eine grüne Lösung, die Wolle und Seide schön grün färbt.

## III.

### Metanitrobenzaldehyd und Diaethylanilin.

Die Condensation dieser tertiären Base mit Metanitrobenzaldehyd vollzieht sich genau so, wie die von Herrn Professor Dr. Otto Fischer[1]) mit Dimethylanilin ausgeführte, nur ist als wasserentziehendes Mittel statt Chlorzink entwässerte Oxalsäure zu verwenden.

10 gr Metanitrobenzaldehyd werden in einer Porzellanschale im molekularem Verhältnis mit Diaethylanilin gemischt und unter Mitwirkung von etwa 15 gr entwässerter Oxalsäure unter öfterem Umrühren etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Der Metanitrobenzaldehyd wird beim Uebergiessen mit Diaethylanilin sofort rot gefärbt. Erhitzt man längere Zeit, so färbt sich das Reaktionsprodukt grün. Wird die Masse während des Erhitzens zu steif, so gibt man eine kleine Menge Wasser zu. Die Condensation geht leicht und glatt von statten. Statt entwässerter Oxalsäure kann man als wasserentziehendes Mittel auch Kaliumbisulfat verwenden.

Nach beendigter Einwirkung bringt man die Schmelze in einen geräumigen Kolben und leitet einen kräftigen, stark erhitzten Dampfstrom ein, bis alles unveränderte Diaethylanilin abdestilliert ist.

---

1) Ber. XII, 802.

Die Nitroleukobase wird dadurch erweicht und erstarrt in der Kälte zu einem leicht zerreiblichen Klumpen. Dieser wird pulverisiert und in verdünnter Salzsäure gelöst, und hierauf das Metanitrotetraaethyldiamidotriphenylmethan mit Sodalösung als gelber, flockiger Niederschlag gefällt. Derselbe wird in vielem heissen Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die Nitroleukobase als Krystallbrei von kleinen, gelben Nädelchen ab. Durch Wiederholen der Operation erhält man ein ganz reines Produkt.

Analyse:

Die gereinigte Substanz wurde gepulvert und bei 80° getrocknet, da dieselbe bei 93° schmilzt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,1233 gr Substanz gaben 0,3418 gr Kohlensäure und 0,0769 gr Wasser. Ferner 0,1943 gr Substanz gaben 17,0 ccm N, bei 741,5 mm Barometerstand und 13° Temperatur.

| Berechnet für $C_{27}H_{33}N_3O_2$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 75,88 | 75,61 |
| H | 6,79 | 6,92 |
| N | 9,83 | 9,98 |

Das Metanitrotetraaethyldi-p-amidotriphenylmethan bildet sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NO_2)CHO + 2C_6H_5N(C_2H_5)_2 =$$

$$H\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2 \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2. \end{cases} + H_2O$$

**Eigenschaften:**

Diese Nitroleukobase ist unlöslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Toluol löslich, und bildet aus Alkohol krystallisiert kleine Nädelchen, die bei 93° schmelzen. Wird das m-Nitro-

tetraaethyl-p-diamidotriphenylmethan in Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroin vorsichtig versetzt, so scheidet sich die Base in concentrisch gruppierten Nadeln aus, die bei 90° schmelzen. An der Luft aufbewahrt färbt sich die Nitroleukobase auch nach längerer Zeit nicht grün. Mit Säuren bildet sie Salze. Diese werden leicht, namentlich in alkoholischer Lösung, durch den Sauerstoff der Luft zu Metanitrobrillantgrün oxydiert. Sie sind sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

### Oxydation der Nitroleukobase.

Löst man die Nitroleukobase in heissem Alkohol und fügt, bei Gegenwart von etwas Essigsäure, dann eine heisse nicht zu concentrierte alkoholische Lösung von Chloranil hinzu, so wird die Lösung sofort grün. Diese färbt Seide und Wolle mit fast derselben Nuance als Brillantgrün. Die Farbe ist lebhaft und durch einen Stich ins Gelbe ausgezeichnet.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Farbstoffes, bei Gegenwart von etwas Essigsäure, vorsichtig mit Zinkstaub, so beobachtet man keine Spur einer violetten Färbung, wie bei der Reduktion des Paranitrotetraaethyl-p-diamidotriphenylcarbinol-chlorhydrats, sondern die grüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich, und sie wird farblos, indem sich eine Leukobase bildet. Filtriert man vom Zinkstaub ab und erhitzt mit einer Lösung von Chloranil, so entsteht wieder ein grüner Farbstoff, ein Amidobrillantgrün, das nicht wesentlich vom Brillantgrün verschieden ist.

Es ergibt sich daraus, dass die Farbstoffbildung der Triphenylmethanreihe hauptsächlich von der relativen Stellung der Amidogruppen zum bindenden Methankohlenstoff abhängig ist.

**Reduction des m-Nitrotetraaethyldi-p-amidotriphenylmethans.**

Die gepulverte Nitroleukobase wurde in Wasser suspendirt und in verdünnter Salzsäure gelöst. Als die Base vollständig gelöst war, wurde unter Erhitzen allmählich Zinkstaub eingetragen. Die schwach gelbe Lösung wurde nach kurzer Zeit farblos. Die Temperatur wurde nicht über 60° steigen gelassen und eine zu starke Wasserstoffentwickelung vermieden, da dadurch möglicherweise eine Elimination der Amidogruppe stattfinden hätte können. Nach kurzer Zeit entstand in einer Probe der filtrierten Lösung durch Ammoniak kein gelber, sondern ein rein weisser Niederschlag. Er wurde dann vom Zink abfiltriert und das erkaltete Filtrat, stark mit Wasser verdünnt, mit Eis gekühlt und hierauf mit Ammoniak versetzt. Die Amidoleukobase wurde als weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der sich bald grün färbte. Dieser wurde nochmals in verdünnter Salzsäure gelöst, dann wieder mit Ammoniak gefällt, um alles Zinkoxyd in Lösung zu bringen, und die Operation mehrmals wiederholt. Die so erhaltene Amidobase wird beim Trocknen rasch krystallinisch, verharzte jedoch in kurzer Zeit. Alle Versuche, sie aus Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, Toluol und Ligroin etc. rein zu erhalten, schlugen fehl. Ebenso diejenigen, sie aus dem pikrinsauren Salze, das harzig aus der alkoholischen Lösung fällt, durch Umsetzen mit Ammoniak rein zu gewinnen. Analog verhielt sich die durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhaltene Amidobase. Ferner schlugen die Versuche fehl, sie aus dem Acetylderivat zu gewinnen. Wahrscheinlich fand eine Elimination der Amidogruppe bei der Reduktion statt. Leitet man in eine heisse alkoholische Lösung des m-Nitrotetraaethyldi-p-amidotriphenylmethans zu gleicher Zeit getrockneten Schwefel-

wasserstoff und getrocknetes Ammoniakgas, so wird die Nitroleukobase nicht reduciert, dagegen wenn man sie mit alkoholischem Schwefelammonium in eine Röhre einschliesst und sie auf 120—130° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Amidoleukobase in kleinen, farblosen Blättchen ab, die bei 145° schmelzen. Die im Rohre enthaltene alkoholische Flüssigkeit wurde mit viel Wasser verdünnt und mit verdünnter Salzsäure gekocht, um das Schwefelammon zu zersetzen und hierauf der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Ammoniak versetzt. Die Amidoleukobase fiel als weisser, flockiger Niederschlag nieder. Sie wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Sie färbt sich so erhalten rasch grün und ist in Aether, Benzol, Toluol, Ligroin und Alkohol sehr leicht löslich und konnte deshalb daraus nicht krystallisiert erhalten werden.

Analyse:

Die Substanz wurde im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0,1455 gr Substanz gaben 13,8 ccm N, bei 16° und 722 mm Barometerstand.

| Berechnet für $C_{27}H_{35}N_3$ | Gefunden |
|---|---|
| N = 10,32% | 10,48%. |

Die Amidoleukobase bildet sich im Sinne folgender Gleichung:

$$H\text{C}\begin{cases}(1)C_6H_4NO_2(3)\\(1)C_6H_4N(C_2H_5)_2(4)\\(1)C_6H_4N(C_2H_5)_2(4)\end{cases} + 6H =$$

$$H\text{C}\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_5H_4N(C_2H_5)_2\\C_2H_4N(C_2H_5)_2\end{cases} + 2H_2O$$

**Oxydation des Tetraaethyltriamidotriphenylmethans.**

Wird die alkoholische Lösung der Leukobase bei Gegenwart von etwas Essigsäure mit einer heissen alko-

holischen Chloranillösung erwärmt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff, der fast dieselbe Nuance, wie das Brillantgrün hat. Die Lösung färbt Seide und Schafwolle fast genau so wie letzteres. Man kann diese m-Amidoleukobrillantgrünbase auch als tetraalkylirtes Pseudoleukanilin auffassen.

---

## B. Condensationsprodukte secundärer, aromatischer Basen.

Da die Wasserstoffatome der freien Imidgruppen der secundären, aromatischen Basen eine grössere Neigung haben zum Aldehydsauerstoff in Reaktion zu treten, als die des Benzolkerns, so muss man durch Anlagerung von starken Mineralsäuren die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Imidgruppe erschweren. Dieses geschieht am einfachsten, wenn man bei der Condensation als wasserentziehendes Mittel concentrierte Salzsäure verwendet.

### I.

### Paranitrobenzaldehyd und Monoaethylanilin.

Zur Darstellung des aus diesen Körpern erhaltenen Condensationsproduktes erhitzt man auf dem Wasserbade 7—8 Stunden 10 gr Paranitrobenzaldehyd, 33 gr Monoaethylanilin und etwa 40—50 gr concentrierte Salzsäure. Nach beendigter Reaktion wird die Masse mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, und ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet, bis alles Monoaethylanilin abgetrieben ist. Es hinterbleibt nun die neue Verbindung als harzige, dunkelbraune Masse. Dieselbe wurde gepulvert und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde öfters mit guter Tierkohle zur Reinigung gekocht, jedoch ohne Erfolg. Die filtrierte Lö-

sung wurde hierauf mit Sodalösung versetzt und die Nitroleukobase so als gelbbrauner Niederschlag gefällt. Dieser wurde nochmals gelöst, mit Wasser stark verdünnt und mit Sodalösung versetzt, und die Operation mehrmals wiederholt. Beim Trocknen wurde die Base krystallinisch, verharzt jedoch nach kurzer Zeit.

Alle Versuche, sie aus Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroin durch Umkrystallisieren rein zu gewinnen, schlugen fehl, ebenso sie aus den Salzen durch Umsetzung mit Ammoniak rein zu erhalten.

Nach seiner Bildungsweise:

$$C_6H_4(NO_2) \,.\, CHO + 2C_6H_5N{<}^{C_2H_5}_{H} =$$

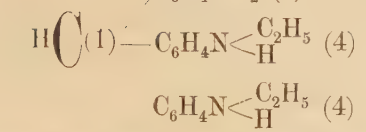
$$H\overset{\diagup C_6H_4NO_2}{\underset{\diagdown C_6H_4N{<}^{C_2H_5}_{H}}{C}} + H_2O$$

ist dem Körper obige Formel zuzuschreiben und er als Paranitrodi-p-amidomonoaethyltriphenylmethan zu bezeichnen. Dass obiger gelbbrauner Niederschlag die erwartete Leukobase darstellt, zeigt auch die Oxydation der alkoholischen Lösung derselben mit Chloranil, bei Gegenwart von Essigsäure, wodurch ein grüner Farbstoff entsteht, dessen Nuance zwischen Bittermandelölgrün und Brillantgrün steht. Es färbt Seide und Schafwolle grün.

Löst man die Nitroleukobase in verdünnter Salzsäure, und trägt nach und nach Zinkstaub ein, so wird die anfangs braun gefärbte Lösung farblos.

Ammoniak scheidet dann keinen gelbbraunen, sondern einen weissen, flockigen Niederschlag ab, der an der Luft rasch rotviolett wird. Es wird nun vom Zink abfiltriert und das erkaltete und mit Wasser verdünnte Filtrat mit Ammoniak versetzt um das gebildete:

Paraamidodi-p-amidomonoaethyltriphenylmethan



zu fällen. Man löst nun, um alles Zinkhydroxyd in Lösung zu bringen, nochmals in Salzsäure und fällt mit Ammoniak und wiederholt diese Operation mehrmals. Die so erhaltene Leukobase wird beim Trocknen rasch rotviolett und krystallinisch, aber nach kurzer Zeit wird sie harzig und dunkel gefärbt. Aus den bekannten Lösungsmitteln konnte sie nicht krystallisiert erhalten werden, ebenso nicht rein durch Umsetzen ihrer Salze mit Ammoniak. Oxydiert man die alkoholische Lösung bei Gegenwart von Essigsäure mit Chloranil, so entsteht ein prachtvoller rotvioletter Farbstoff, indem ein dialkyliertes Pararosanilin entsteht, das Seide und Schafwolle schön rotviolett färbt. Daraus folgt:

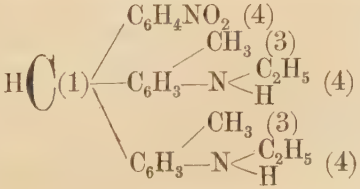
Durch Eintritt von 2 Aethylgruppen geht die rote Farbe des Pararosanilins in rotviolett über.

## II.

### Paranitrobenzaldehyd und Monoaethylortholuidin.

Die Condensation dieser secundären Base mit Paranitrobenzaldehyd vollzieht sich genau so, wie die mit Monoaethylanilin. Das auf diese Weise als gelbbrauner, flockiger Niederschlag erhaltene:

Paranitrodiaethyldi-p-amido-o-ditolylphenylmethan



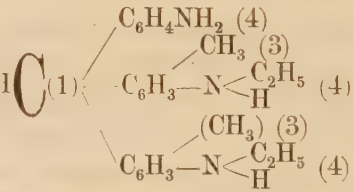
wird beim Trockenen krystallinisch, bräunt sich jedoch in kurzer Zeit und verharzt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, Aether, Benzol, Toluol und Ligroin konnte es nicht rein erhalten werden, ebenso nicht durch Umsetzung seiner Salze mit Ammoniak.

In alkoholischer Lösung wird es durch Chloranil zu einem grünen Farbstoff oxydiert, der eine bläulichere Nuance als die des Bittermandelölgrüns besitzt. Er färbt Schafwolle und hauptsächlich Seide brillant meergrün.

Reduciert man analog, wie bei dem p-Amidodi-p-amidomonoaethyltriphenylmethan, diese Nitroleukobase, so erhält man einen weissen, flockigen Niederschlag, der sich in kurzer Zeit violett färbt, dann sich aber bräunt und verharzt.

Aus den bekannten Lösungsmitteln konnte die Leukobase durch Krystallisation nicht gereinigt werden, ebenso nicht durch Umsetzung ihrer Salze durch Ammoniak.

Nach der Bildungsweise, und seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel, ist dem Körper die Formel:



zuzuschreiben und als: Paraamidodiaethyldiparaamidoorhoditolylphenylmethan zu bezeichnen.

Durch Oxydation mit Chloranil entsteht ein rotvioletter Farbstoff, der etwas blauer, wie das vorher beschriebene Diaethylpararosanilin ist. Derselbe färbt Schafwolle und Seide prachtvoll rotviolett. Daraus folgt: Durch den Eintritt von Methyl an Stelle eines Wasser-

stoffatomes des Alkoholanilides im Benzolkern des Bittermandelölgrüns und des Pararosanilins wird die Nuance blauer.

III.

**Diamidobenzhydrol & Monomethylanilin.**

Das Diamidobenzhydrol wurde durch Reduktion von Diamidobenzophenon, das leicht durch Spaltung des Pararosanilins mit concentrierter Salzsäure entsteht, dargestellt [1]).

Diamidobenzophenon wurde in stark verdünntem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbad erhitzt und allmählich zweiprozentiges Natriumamalgam zugegeben. Häufiges Umschütteln beschleunigt die Einwirkung. Das Diamidobenzophenon löst sich schwer in verdünntem Alkohol auf, es ist jedoch nicht nötig, es vollständig in Lösung zu bringen, da das gebildete Hydrol sich leicht darin löst. Die alkoholische Flüssigkeit wurde nach der vollständigen Reduktion mit kaltem Wasser verdünnt. Das Diamidobenzhydrol scheidet sich beim Erkalten in feinen Nadeln ab. Es wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert.

10 gr Diamidobenzhydrol wurden mit 7 gr Monomethylanilin und etwa 40 gr concentrierter Salzsäure im Oelbade auf 130° 5—6 Stunden erhitzt. Durch häufiges Umrühren wird die Einwirkung beschleunigt. Die Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einem olivgrünen Klumpen. Dieser wurde durch Wasserdampf aufgeweicht, mit Natronlauge alkalisch gemacht und das überschüssige Monomethylanilin abgetrieben. Die neue Verbindung, das Monomethylparaleukanilin hinterbleibt als zähe, bräunliche Masse, von der man die Flüssigkeit abgiesst. Man löst nun die Leukobase in verdünnter Salzsäure und fällt

1) Wichelhaus Ber. XIX, 107.

mit Ammoniak. Die Base fällt als weisser, flockiger Niederschlag, den man mit Wasser tüchtig auswäscht. Sie löst sich in sehr stark verdünntem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisiert es in sehr kleinen Nädelchen aus. Sie zeigt eine sehr geringe Neigung zur Krystallisation.

Analyse.

Es wurde deshalb eine kleine Quantität der mit Ammoniak gefüllten Base sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und hierauf im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure, und dann zwischen Filtrierpapier gewickelt bei 80° getrocknet. Nach der Elementaranalyse, welche mit chromsauren Blei ausgeführt wurde, ist die Leukobase das erwartete Monomethylparaleukanilin.

0,2635 gr Substanz gaben bei 741 mm Barometerstand und 18° Temperatur 32 ccm N. Ferner

0,1849 gr Substanz gaben 0,5346 gr Kohlensäure und 0,1215 gr Wasser.

| Berechnet für $C_{20}H_{21}N_3$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 79,2% | 78,9% |
| H | 7,0% | 7,3% |
| N | 13,8% | 13,7%. |

Das Monomethylpararosanilin bildet sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \diagup \\ CHOH \\ \diagdown \\ C_6H_4NH_2 \end{array} + C_6H_5N{<}\begin{array}{l}CH_3\\H\end{array} =$$

$$H\left(\begin{array}{l} C_6H_4NH_2 \\ \diagup \\ C{-}C_6H_4N{<}\begin{array}{l}CH_3\\H\end{array} \\ \diagdown \\ C_6H_4NH_2 \end{array}\right) + H_2O$$

**Eigenschaften:**

Das Monomethylparaleukanilin ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich.

Es löst sich auch in sehr stark mit Wasser verdünntem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich die Base aus dieser Lösung in feinen sehr kleinen Nädelchen ab. Diese Kryställchen sinterten schon bei 92° zu einer klebrigen, roten Masse zusammen, welche beim Erkalten spröde wird. Einen bestimmten Schmelzpunkt vermag ich nicht anzugeben. Die Leukobase zeigt eine sehr geringe Neigung zur Krystallisation. Sie ist ungefärbt, wird aber schon beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit rot, indem sie Kohlensäure aufnimmt und in das Carbonat übergeht, das durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird zu dem Pararosanilinsalz.

Erhitzt man es auf eine höhere Temperatur, so zersetzt sich die Leukobase unter Ausstossung eines roten Rauches.

Sie ist eine dreisäuerige Base. Die dreisäuerigen Salze lösen sich in Wasser. Die Lösungen färben sich nach kurzer Zeit rot, was wohl von einer Oxydation der Base durch den Sauerstoff der Luft zu Pararosanilinsalzen herrührt.

### Oxydation des Monomethylparaleukanilins.

Die Oxydation der Triamidotriphenylmethanderivate geht bekanntlich nicht so glatt vor sich, wie die der meisten Bittermandelölgrüne. Der Grund weshalb diese Reaktion so schwierig verläuft, liegt in der leichten Angreifbarkeit der freien Amidogruppen. So lässt sich z. B. Orthoamidoleukobittermandelölgrün durch frisch gefälltes Bleisuperoxyd[1]) und Schwefelsäure nicht oxydieren[2]), dagegen durch Chloranil. Ferner Leukanilin und Paraleukanilin beim Erhitzen derselben mit Metalloxyden,

1) Böttger, Journal f. pr. Ch. 73, 493.
2) Ber. XVII, 1891.

und namentlich Arsensäure auf 130° - 140°. Leukobittermandelölgrün und das Trinitrotriphenylmethan lassen sich dagegen leicht und glatt in Bittermandelölgrün und Trinitrotriphenylcarbinol überführen, ein Beweis, dass die leichte Angreifbarkeit der freien Amidgruppen den Übergang in das Oxydationsprodukt so schwierig gestaltet.

Es wurde nun versucht, obiges Monomethylparaleukanilin mittelst frisch gefälltem Eisenhydroxyd zu oxydieren [1]).

In einer Porzellanschale wurden etwa 5 gr salzsaures Monomethylparaleukanilin mit circa 30 gr frisch gefälltem Eisenhydroxyd auf dem Wasserbade, unter öfterem Umrühren, bei Gegenwart von etwas Wasser erhitzt. Nach etwa 20stündigem Erhitzen wurde mit viel Wasser ausgekocht und vom Eisenhydroxyd abfiltriert. Zu der erhaltenen Farbstofflösung setzt man dann soviel heisse, concentrierte Kochsalzlösung zu, bis eine Probe, beim Erkalten auf Filtrierpapier gebracht, nur mehr schwach gefärbt ausläuft.

Nach vollständigem Erkalten wurde der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert und im Filtrat die noch nicht oxydierte Base mit Ammoniak gefällt. Dieselbe wurde hierauf in Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade abgedampft und nochmals mit Eisenhydroxyd und Wasser, wie oben beschrieben, behandelt.

Durch öfteres Wiederholen der Operation wird alle Leukobase oxydiert.

Zur Reinigung löst man den erhaltenen Farbstoff in wenig heissem Wasser, filtriert und fällt ihn nochmals mit Kochsalzlösung.

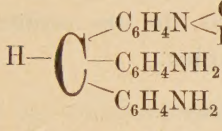
Das Monomethylpararosanilin bildet grün-goldglän-

1) Vergleiche Deutsch. Pat. Nr. 19480 vom 3. Januar 1882 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brünning.

zende Krystalle, löst sich wenig in Wasser, leichter in Alkohol. Es ist ein roter Farbstoff mit schwach bläulicher Nuance. In überschüssiger, verdünnter Säure aufgelöst, wird die Lösung gelbbraun, durch Wasserzusatz jedoch wieder rot.

### Salze des Monomethylpararosanilins.

**1. Salzsaures Salz** $(C_{20}H_{21}N_3) . 3HCl . 1^1/_2H_2O.$



Versetzt man die gepulverte Leukobase mit concentrierter Salzsäure, so entsteht eine krystallinische, weisse Masse, die sich beim Erwärmen in der überschüssigen Salzsäure, am besten bei etwas Wasserzusatz, löst.

Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in farblosen feinen Tafeln, welche im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure getrocknet obige Formel haben.

Analyse:

0,2908 gr Substanz verloren bei 80° im Wasserstoffstrom getrocknet 0,0182 gr Wasser.

| Berechnet für $(C_{20}H_{21}N_3).3HCl.1^1/_2H_2O$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,17% | 6,25%. |

0,2700 gr Substanz gaben ferner 0,2605 gr AgCl.

| Berechnet für $(C_{20}H_{21}N_3).3HCl.1^1/_2H_2O$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl | 24,26% | 23,93%. |

Das Chlorhydrat des Monomethylparaleukanilins ist leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, Aether und Salzsäure löslich. Es krystallisiert aus verdünnter heisser Salzsäure mit $1^1/_2$ Mol. Wasser in kurzen, dicken, hellglänzenden Blättchen. Es verliert beim Erhitzen, selbst im Wasserstoffstrom etwas, Salzsäure, und es tritt eine

allmähliche Fuchsinbildung ein. Zersetzt man das Hydrochlorid mit Ammoniak, so erhält man die Carbinol-Base als weissen, flockigen Niederschlag, der in seinem Verhalten die grösste Ähnlichkeit mit den Carbinolbasen von Leukanilin und Paraleukanilin zeigt.

**2. Salpetersaures Salz** $(C_{20}H_{21}N_3).3NO_3H$.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung der Leukobase Salpetersäure, so scheidet sich das Nitrat in farblosen, glänzenden Blättchen aus, die aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert wurden.

Analyse.

Die Substanz wurde gepulvert und im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure getrocknet.

0,1415 gr Substanz gaben 22,5 ccm N bei 22° und 746 mm Barometerstand. Ferner:

0,2355 gr Substanz gaben 0,4177 gr Kohlensäure und 0,1162 gr Wasser.

| Berechnet für $(C_{20}H_{21}N_3).3NO_3H$ | | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 48,79% | 48,41% |
| H | 4,80% | 5,47% |
| N | 17,08% | 17,67%. |

Das salpetersaure Monomethylparaleukanilin ist löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Salpetersäure. Es bildet farblose, glänzende Blättchen. Beim Erhitzen, selbst im Wasserstoffstrom verliert es sehr leicht Salpetersäure, bräunt sich und verpufft.

**3. Oxalat.**

Versetzt man eine concentrierte, alkoholische Lösung der Leukobase mit einer solchen der Oxalsäure, so scheidet sich nach längerem Stehen das Oxalat in kleinen, kurzen Nädelchen aus, gemengt mit Oxalsäurekrystallen. Das Oxalat ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**4. Sulfat** $(C_{20}H_{21}N_3)_2 . 3SO_4H_2$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Leukobase mit concentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine krystallinische, farblose Masse, die sich in überschüssiger Säure wieder löst.

Das Salz wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol als krystallinisches Pulver erhalten. Es wurde im Vakuum über concentrierter Schwefelsäure und hierauf im Wasserstoffstrom getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

0,1419 gr Substanz gaben 0,1091 gr $BaSO_4$ oder auf $SO_4H_2$ umgerechnet = 0,0459 gr $SO_4H_2$.

| Berechnet für $(C_{20}H_{21}N_3)_2 . 3SO_4H_2$. | | Gefunden |
|---|---|---|
| $SO_4H_2$ | 32,65 % | 32,34 %. |

Das schwefelsaure Monomethylpararosanilin löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, ebenso ist es in überschüssiger Schwefelsäure löslich. Die heissen Lösungen des Salzes oxydieren sich sehr leicht und scheiden dann rosagefärbtes krystallinisches Pulver ab. Das trockene Salz ist beim Erhitzen im Wasserstoffstrom beständig.

**5. Platindoppelsalz.**

Die Leukobase wurde unter Zusatz von Salzsäure in Alkohol gelöst und allmählich in eine verdünnte, alkoholische Lösung von Platinchlorid eingetragen. Es schied sich ein gelber krystallinischer Niederschlag ab, der beim Trocknen im Exiccator über concentrierter Schwefelsäure sich dunkelbraun färbte und sich rasch zersetzte.